



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 42 12 633 A 1

(51) Int. Cl. 5:  
**C 04 B 35/00**  
C 04 B 35/56  
C 04 B 35/58  
C 04 B 35/10  
C 04 B 41/46

9

DE 42 12 633 A 1

(21) Aktenzeichen: P 42 12 633.9  
(22) Anmeldetag: 15. 4. 92  
(23) Offenlegungstag: 21. 10. 93

(71) Anmelder:

Institut für neue Materialien gemeinnützige GmbH,  
6600 Saarbrücken, DE

(74) Vertreter:

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 60313 Frankfurt;  
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 80803 München;  
Gudel, D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 60313  
Frankfurt; Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 80803 München

(72) Erfinder:

Naß, Rüdiger, Dipl.-Chem. Dr., 6601 Riegelsberg,  
DE; Schmidt, Helmut, Prof. Dr., 6604 Saarbrücken,  
DE; Schmitt, Karl Peter, 6601 Heusweiler, DE

(54) Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter nanoskaliger keramischer Pulver

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter nanoskaliger keramischer Pulver, mit dem sich die Agglomeration der nanoskaligen Teilchen gut kontrollieren lässt und das demgemäß die Herstellung dergestalter Teilchendispersionen mit hohen Feststoffgehalten zuläßt. Bei diesem Verfahren wird das unmodifizierte Pulver in Anwesenheit einer niedrigmolekularen organischen Verbindung, die über eine funktionelle Gruppe verfügt, die mit an der Oberfläche der Pulverteilchen vorhandenen Gruppen reagiert und/oder wechselwirken kann, in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel dispergiert. Daraufhin kann das Dispergiermittel gegebenenfalls ganz oder teilweise entfernt werden.

DE 42 12 633 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 93 308 042/125

## DE 42 12 633 A1

1

2

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter nanoskaliger keramischer Pulver. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren der genannten Art, mit dem sich der Agglomerationszustand nanoskaliger Partikel in einer Suspension kontrollieren läßt und das demgemäß zur Herstellung von Suspensionen bzw. Massen mit hohen Feststoffgehalten herangezogen werden kann.

Unter "nanoskaligen Teilchen" bzw. "nanoskaligen Pulvern" sollen im folgenden Teilchen bzw. Pulver verstanden werden, bei denen die durchschnittliche Teilchengröße nicht mehr als 100 nm, insbesondere nicht mehr als 50 nm und besonders bevorzugt nicht mehr als 30 nm beträgt.

Bei der Verarbeitung von nanodispersen Materialien (Teilchen, Pulvern) existieren im wesentlichen zwei Probleme, nämlich:

- a) die Kontrolle der Teilchenagglomeration bei der Verarbeitung dieser Materialien und
- b) die Herstellung von verarbeitungsfähigen keramischen Massen mit hohen Feststoffgehalten.

Hinsichtlich des Problems (a) ist festzustellen, daß beim Übergang von sub-mikron zu nanoskaligen keramischen Pulvern allgemein eine Zunahme der Agglomeration beobachtet wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit abnehmender Teilchengröße auch schwache Wechselwirkungskräfte, wie z. B. die van der Waals-Kräfte, erheblich an Bedeutung gewinnen bzw. dominieren. Hinzu kommt, daß die Partikeloberfläche immer mit funktionellen, d. h. kondensationsfähigen, Gruppen belegt ist. Diese sind bei konventionellen Submikron-pulvern nur insoweit von Bedeutung, als sie als Wechselwirkungszentren für erforderliche organische Prozeßhilfsmittel (Dispergierhilfsmittel, Bindemittel, usw.) herangezogen werden können. Aufgrund des großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses bei nanodispersen Materialien kommt den Oberflächengruppen aber auch in einer anderen Hinsicht große Bedeutung zu. Zum einen können sie ebenfalls als Reaktionszentren für organische Prozeßhilfsmittel dienen. Zum anderen können sie aber auch durch Kondensationsreaktionen zwischen einzelnen Partikeln zur Bildung harter Agglomerate führen. Die Partikel sind dann quasi über Sinterhälse miteinander verbunden. Es ist daher wünschenswert, Verfahren zu entwickeln, mit denen die Agglomeration soweit zu beherrschen ist, daß kontrolliert agglomerierte Pulver erhalten werden können. Des weiteren wäre es günstig, wenn mit diesen Verfahren die reaktive Oberfläche nach außen abgeschirmt und so eine interpartikuläre Kondensation verhindert werden könnte.

Zum obigen Problem (b) kann bemerkt werden, daß die Herstellung von keramischen Massen mit hohen Feststoffgehalten und auf ein Formgebungsverfahren abgestimmten Verarbeitungseigenschaften erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Zur Vermeidung von Agglomeraten, die in grünen wie auch in gesinterten Körpern zu gravierenden Defekten führen können, wird allgemein in Suspensionen gearbeitet. Zur Suspensionsstabilisierung werden Dispergierhilfsmittel zugesetzt, die die Aufgabe haben, eine Agglomeration zu verhindern und der Suspension die benötigten Verarbeitungseigenschaften zu verleihen. Bei der Suspensionsstabilisierung können zwei prinzipielle Möglichkeiten unterschieden

werden, nämlich die elektrostatische und die sterische Stabilisierung. Die elektrostatische Stabilisierung hat den Nachteil, daß aufgrund des großen hydrodynamischen Radius der suspendierten Partikel nur geringe Feststoffgehalte realisiert werden können. Demgegenüber bietet die sterische Stabilisierung die prinzipielle Möglichkeit, Suspensionen mit hohem Feststoffgehalten aus nanoskaligen Materialien herzustellen, da hier der hydrodynamische Partikelradius viel kleiner ist.

Die Vorteile der sterischen Stabilisierung wurden am Beispiel von nanodispersem SiO<sub>2</sub> bereits gezeigt. Als Dispergierhilfsmittel wurden hier allgemein nicht-ioni-sche organische Polymere (z. B. Polymethylmethacrylat) eingesetzt, die auf der Partikeloberfläche adsorbiert werden. Der Nachteil einer derartigen Stabilisierung ist, daß auch hiermit nur maximale Feststoffgehalte von ca. 20 bis 30 Vol.-% realisierbar sind und eine Übertragbarkeit auf von SiO<sub>2</sub> verschiedene Stoffsysteme nur mit erheblichen Einschränkungen möglich ist. Dies liegt vor allem daran, daß die für ein Material spezifischen oberflächenchemischen Eigenschaften (z. B. saure/basische Eigenschaften) nicht berücksichtigt werden können.

Es ist daher ebenfalls wünschenswert, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem es möglich ist, die Partikeloberfläche durch entsprechende chemische Verbindungen so zu modifizieren, daß die Partikel gegenüber interpartikulären Kondensationsreaktionen abgeschirmt werden, so daß ein optimaler Dispergiergrad erreicht und hohe Feststoffgehalte der Dispersion realisiert werden können.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dessen Hilfe die oben erläuterten Probleme (a) und (b) gelöst werden können.

Erfundungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter nanoskaliger keramischer Pulver, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das unmodifizierte Pulver in Anwesenheit mindestens einer niedrigmolekularen organischen Verbindung, die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügt, die mit den Oberflächengruppen der Pulverteilchen reagieren und/oder wechselwirken kann, in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel dispergiert und daraufhin das Dispergiermittel gegebenenfalls ganz oder teilweise entfernt.

Als unmodifizierte keramische Materialien (dichte nanoskalige Partikel), die im erfundungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, eignen sich insbesondere (gemischte) Metalloxide, wie z. B. (gegebenenfalls hydratisiertes) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, teil- und vollstabilisiertes ZrO<sub>2</sub>, Mullit, Cordierit, Perowskit, z. B. BaTiO<sub>3</sub>, PZT, PLZT usw. Beispiele für andere geeignete Ausgangsmaterialien sind Nichtoxide, wie z. B. Carbide, Nitride, Boride und Carbonitride. Konkrete Beispiele hierfür sind SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>C, BN, TiB<sub>2</sub>, TiN, TiC und Ti(C,N). Selbstverständlich können auch Mischungen von Oxiden bzw. Nichtoxiden und Mischungen aus Oxiden und Nichtoxiden eingesetzt werden.

Ein erfundungsgemäß besonders bevorzugtes keramisches Ausgangsmaterial ist Böhmit ( $\gamma$ -AlO(OH)).

Als Oberflächenmodifikator, d. h. als oberflächenmodifizierende niedrigmolekulare organische (= kohlenstoffhaltige) Verbindung, die über mindestens (und vorzugsweise) eine funktionelle Gruppe verfügt, die mit an der Oberfläche der Pulverteilchen vorhandenen Gruppen reagieren und/oder (zumindest) wechselwirken kann, eignen sich insbesondere Verbindungen mit einem Molekulargewicht, das nicht höher als 500, vorzugswei-

## DE 42 12 633 A1

3

se nicht höher als 350 und insbesondere nicht höher als 200 ist. Derartige Verbindungen sind vorzugsweise unter Normalbedingungen flüssig und im Dispergiermedium löslich oder zumindest emulgierbar.

Derartige Verbindungen weisen vorzugsweise nicht mehr als insgesamt 15, insbesondere nicht mehr als insgesamt 10 und besonders bevorzugt nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome auf. Die funktionellen Gruppen, die diese Verbindungen tragen müssen, richten sich in erster Linie nach den Oberflächengruppen des jeweils eingesetzten keramischen Ausgangsmaterials und darüber hinaus auch nach der gewünschten Wechselwirkung. Besonders bevorzugt wird es, wenn zwischen den funktionellen Gruppen der oberflächenmodifizierenden Verbindung und den Oberflächengruppen der keramischen Partikel eine Säure/Base-Reaktion nach Bronsted oder Lewis stattfinden kann (einschließlich Komplexbildung und Adduktbildung). Ein Beispiel für eine andere geeignete Wechselwirkung ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Beispiele für bevorzugte funktionelle Gruppen sind somit Carbonsäuregruppen, (primäre, sekundäre und tertiäre) Aminogruppen und C-H-acide Gruppierungen. Es können auch mehrere dieser Gruppen gleichzeitig in einem Molekül vorhanden sein (Betaine, Aminosäuren, EDTA, usw.).

Demgemäß sind Beispiele für besonders bevorzugte Oberflächenmodifikatoren gesättigte oder ungesättigte Mono- und Polycarbonsäuren (vorzugsweise Monocarbonsäuren) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Citronsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Oxalsäure, Maleinsäure und Fumarsäure). Eine besonders bevorzugte Monocarbonsäure ist Propionsäure. Bei den ungesättigten Carbonsäuren besteht zusätzlich die Möglichkeit, daß mit Hilfe der ethylenisch ungesättigten Doppelbindung eine Vernetzung durchgeführt werden kann.

Beispiele für weitere geeignete Oberflächenmodifikatoren sind Mono- und Polyamine, insbesondere solche der allgemeinen Formel  $R_3-nNH_n$ , worin  $n = 0, 1$  oder  $2$  und die Reste  $R$  unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen (z. B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und Butyl) und Ethylenpolyamine (z. B. Ethyldiamin, Diethylenetriamin etc.);  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Acetylaceton, 2,4-Hexandion, 3,5-Heptandion, Acetessigsäure und Acetessigsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester; Organoalkoxysilane, wie z. B. diejenigen, die zur Oberflächenmodifizierung von kolloidaler Kieselsäure eingesetzt werden (z. B. solche der allgemeinen Formel  $R_{4-m}Si(OR')_m$ , worin die Gruppen R und R' unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellen und m 1, 2, 3 oder 4 ist); und modifizierte Alkoholate, bei denen ein Teil der OR-Gruppen (R wie oben definiert) durch inerte organische Gruppen substituiert ist und über die noch vorhandenen OR-Gruppen eine Anbindung (Kondensation) auf der Partikeloberfläche erfolgt und die organischen Gruppen die Abschirmung übernehmen. Beispiele hierfür sind z. B. Zirkon- und Titanalkoholate M(OR)<sub>4</sub> (M = Ti, Zr), bei denen ein Teil der OR-Gruppen durch einen Komplexbildner, wie z. B. eine  $\beta$ -Dicarbonylverbindung oder eine (Mono)carbonsäure ersetzt ist. Wird eine ethylenisch ungesättigte Verbindung (wie z. B. Methacrylsäure) als Komplexbildner eingesetzt, kann darüber

4

hinaus auch eine Vernetzung stattfinden (siehe oben).

Als Dispergiermedium werden vorzugsweise Wasser und/oder organische Lösungsmittel eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Dispergiermedium ist destilliertes (reines) Wasser. Als organische Lösungsmittel eignen sich sowohl polare als auch unpolare und aprotische Lösungsmittel. Beispiele hierfür sind Alkohole, wie z. B. aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (insbesondere Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol und Butanol); Ketone, wie z. B. Aceton und Butanon; Ester, wie z. B. Essigsäureethylester; Ether, wie z. B. Diethether, Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran; Amide, wie z. B. Dimethylacetamid und Dimethylformamid; Sulfoxide und Sulfone, wie z. B. Sulfolan und Dimethylsulfoxid; und aliphatische (gegebenenfalls halogenierte) Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Pentan, Hexan und Cyclohexan. Selbstverständlich können auch Mischungen derartiger Lösungsmittel eingesetzt werden.

Das eingesetzte Dispergiermedium hat vorzugsweise einen Siedepunkt, der eine problemlose Entfernung desselben durch Destillation (gegebenenfalls unter Vakuum) ermöglicht. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 200°C, insbesondere unter 150°C.

Bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens beträgt der Gehalt an Dispergiermedium im allgemeinen 40 bis 90, vorzugsweise 50 bis 80 und insbesondere 55 bis 75 Gew.-%. Der Rest der Dispersion setzt sich aus Ausgangspulver und niedrigmolekularer organischer Verbindung (Oberflächenmodifikator) zusammen. Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis keramisches Pulver/Oberflächenmodifikator im allgemeinen 100:1 bis 4:1, insbesondere 50:1 bis 8:1 und besonders bevorzugt 25:1 bis 10:1.

Das erfundungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von Raumtemperatur (ca. 20°C) bis zur Siedetemperatur des Dispergiermediums durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Dispergiertemperaturen im Bereich von 50 bis 100°C.

Die Dispergierzeit hängt insbesondere von der Art der eingesetzten Materialien ab, beträgt aber im allgemeinen einige Minuten bis mehrere Stunden, z. B. 1 bis 24 Stunden.

Nach Beendigung der Oberflächenmodifizierung kann die erhaltene Dispersion (Suspension) entweder als solche weiterverarbeitet werden (siehe unten) oder das Dispergiermedium wird ganz oder teilweise (z. B. bis zu einer gewünschten Feststoffkonzentration) entfernt. Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Entfernung des Dispergiermediums (insbesondere wenn das Dispergiermedium Wasser umfaßt) ist die Gefriertrocknung.

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltenen Suspension bzw. das trockene oberflächenmodifizierte nanoskalige keramische Pulver kann dann zwecks Herstellung von Grünkörpern bzw. Sinterkörpern weiter verarbeitet werden. Eine besonders bevorzugte Weiterverarbeitung ist die Herstellung von Extrusionsmassen, die nach der Extrusion zu fertigen Formkörpern gesintert werden können. Hierbei geht man gewöhnlich so vor, daß man pro 100 Gew.-Teile Extrusionsmasse 20 bis 80, insbesondere 30 bis 70 und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-Teile oberflächenmodifiziertes Pulver (entweder als solches oder in Form einer z. B. wie oben hergestellten Dispersion), 10 bis 70, insbesondere 20 bis 60 und besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-Teile Dispergiermedium und 0,5 bis 20, insbesondere 2 bis 15, besonders bevorzugt 5 bis

## DE 42 12 633 A1

5

10 Gew.-Teile Additive, die aus Bindemitteln, Plastifiziermitteln und Mischungen davon ausgewählt werden, einsetzt.

Die erwähnten Bindemittel und Plastifiziermittel werden vorzugsweise aus modifizierten Cellulosen (z. B. Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose und Carboxy-modifizierte Cellulose), Polyalkylenglykolen (insbesondere Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, vorzugsweise mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 50 000), Dialkylphthalaten (z. B. Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dipropylphthalat und Dibutylphthalat) und Mischungen dieser Substanzen ausgewählt. Selbstverständlich können auch andere Binde- und Plastifiziermittel eingesetzt werden, wie z. B. Polyvinylalkohol etc.

Die obigen Bindemittel und Plastifiziermittel werden benötigt, um eine extrusionsfähige Masse und eine ausreichende Formstabilität nach der Formgebung zu gewährleisten.

Nach gründlicher Durchmischung der obigen Komponenten (z. B. in einer herkömmlichen Mischvorrichtung) kann ein Teil des Dispergiermediums (vorzugsweise im Vakuum) wieder entfernt werden, bis die Extrusionsmasse den gewünschten Feststoffgehalt aufweist. Bevorzugte Feststoffgehalte der Extrusionsmasse liegen bei mindestens 30 und insbesondere mindestens 40 Vol.-%.

Nach der Extrusion kann der extrudierte Formkörper in herkömmlicher Weise getrocknet und daraufhin zum fertigen Sinterkörper weiterverarbeitet werden. Die in der obigen Weise hergestellten extrudierten Körper sind in der Regel durchscheinend (transluzent) und können rißfrei getrocknet werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Agglomeration von nanoskaligen keramischen Pulvern zu kontrollieren, wodurch es möglich wird, Dispersionen derartiger Teilchen mit hohen Feststoffgehalten in zufriedenstellender Weise herzustellen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne diese jedoch zu beschränken. In diesen Beispielen wurde handelsübliches Böhmitpulver (Dispersal Alumina, Hersteller Fa. Condea) eingesetzt, dessen Agglomeratgröße zu 83,4% unter 25 µm lag. Die Primärpartikelgröße des Pulvers lag bei 10 bis 15 nm.

## Beispiel 1

## Herstellung eines mit 10 Gew.-% Propionsäure oberflächenmodifizierten Böhmitpulvers

Aus 72,5 Gew.-% destilliertem Wasser, 2,5 Gew.-% Propionsäure und 25 Gew.-% Böhmitpulver wurde eine Suspension hergestellt, die daraufhin unter Rückfluß bei ständigem Rühren 16 Stunden lang erhitzt wurde. Danach wurde die Suspension abgekühlt und über einen Gefriertrocknungsvorgang (-20°C, 20 kPa) in ein Pulver aus oberflächenmodifizierten Böhmitpartikeln überführt.

## Beispiel 2

## Herstellung vom mit 5 Gew.-% Propionsäure oberflächenmodifiziertem Böhmitpulver

Aus 73,75 Gew.-% destilliertem Wasser, 1,25 Gew.-% Propionsäure und 25,0 Gew.-% Böhmitpulver wurde eine Suspension hergestellt, die anschließend 16 Stunden

6

unter ständigem Rühren am Rückfluß erhitzt wurde. Daraufhin wurde die Suspension abgekühlt und über einen Gefriertrocknungsvorgang (-20°C, 20 kPa) in ein Pulver aus oberflächenmodifizierten Böhmitpartikeln überführt.

## Beispiel 3

## Herstellung von Extrusionsmassen aus gefriergetrocknetem oberflächenmodifiziertem Böhmitpulver

Zur Herstellung von strukturviskosen hochkonzentrierten Böhmitpasten aus gefriergetrocknetem oberflächenmodifiziertem Böhmitpulver wurden folgende Komponenten eingesetzt:

- oberflächenmodifiziertes Böhmitpulver (ca. 6 Gew.-% Propionsäure)
- destilliertes Wasser (30 bis 35 Gew.-%)
- modifizierte Cellulosen (2 bis 3 Gew.-%)
- Polyethylenglykole unterschiedlichen Molekulargewichts (2 bis 7 Gew.-%)
- Dialkylphthalate (0 bis 2 Gew.-%).

In einem konkreten Beispiel wurde aus 59 Gew.-% des obigen oberflächenmodifizierten Böhmitpulvers, 35 Gew.-% destilliertem Wasser, 2 Gew.-% Methylcellulose, 2 Gew.-% Polyethylenglykol (durchschnittliches Molekulargewicht < 10 000) und 2 Gew.-% Dibutylphthalat eine Paste hergestellt. Zu diesem Zweck wurden dem Böhmitpulver in einem auf 50°C vorgeheizten Kneter die entsprechenden Zuschlagstoffe zugegeben, nachdem diese in dem auf 50°C erwärmten destillierten Wasser aufgelöst worden waren. Nach Evakuierung der Mischkammer (Druck < 10 kPa) wurde nach einigen Minuten eine hochkonzentrierte, transluzente extrusionsfähige Böhmitpaste erhalten. Es wurden Feststoffgehalte von über 40 Vol.-% erreicht.

## Beispiel 4

## Herstellung vom Extrusionsmassen aus modifiziertem Böhmitsuspensionen

Zur Herstellung von strukturviskosen hochkonzentrierten Böhmitpasten aus Böhmitsuspensionen wurden folgende Komponenten eingesetzt:

- Böhmitsuspensionen (mit 5 oder 10 Gew.-% Propionsäure modifizierte Böhmitpulver)
- modifizierte Cellulosen (2 bis 3 Gew.-%)
- Polyethylenglykole unterschiedlichen Molekulargewichts (2 bis 7 Gew.-%)
- Dialkylphthalate (0 bis 2 Gew.-%).

In einem konkreten Beispiel wurde aus 91 Gew.-% der in Beispiel 1 oder Beispiel 2 hergestellten Böhmitsuspension, 2 Gew.-% Methylcellulose, 3 Gew.-% Polyethylenglykol (durchschnittliches Molekulargewicht unter 600), 3 Gew.-% Polyethylenglykol (durchschnittliches Molekulargewicht ca. 6000) und 1 Gew.-% Dibutylphthalat eine Böhmitpaste hergestellt. Zu diesem Zweck wurden der Böhmitsuspension in einem auf 50°C vorgeheizten Kneter die entsprechenden Additive direkt zugegeben. Nach Abziehen des überschüssigen Wassers durch Evakuierung der Mischkammer (Druck < 10 kPa) erhielt man eine hochkonzentrierte extrusionsfähige

## DE 42 12 633 A1

7

Böhmitpaste. Es wurden Feststoffgehalte von über 40 Vol-% erreicht.

## Beispiel 5

5

## Extrusion von hochkonzentrierten nanokristallinen Böhmitpasten

Zur Extrusion der in den Beispielen 3 und 4 hergestellten Böhmitpasten wurde ein Kolbenextruder mit einem Kolbendurchmesser von 50 mm verwendet. Es wurden bei einer Temperatur von 50°C Rohre mit einem Außendurchmesser von 16 mm und einer Wandstärke von 2 mm extrudiert. Die rißfreien und homogenen Rohre zeigten ein hohes transluzentes Verhalten. 10 15

## Beispiel 6

20

## Trocknung nanokristalliner Böhmitrohre

Die in Beispiel 5 hergestellten extrudierten Rohre wurden durch Gefriertrocknung (20 kPa, -20°C) innerhalb von 24 Stunden in Grünkörper überführt, die rißfrei und nicht verzogen waren. Die Trocknungsschwingung betrug maximal 5% bei einem Feuchtigkeitsverlust von ca. 25 Gew.-%. 25

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter nanoskaliger keramischer Pulver, dadurch gekennzeichnet, daß man das unmodifizierte Pulver in Anwesenheit mindestens einer niedrigmolekularen organischen Verbindung, die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügt, die mit an der Oberfläche der Pulverteilchen vorhandenen Gruppen reagieren und/oder wechselwirken kann, in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel dispergiert und daraufhin das Dispergiermittel gegebenenfalls ganz oder teilweise entfernt. 30 35
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Pulver aus Metall(misch)oxiden und Carbiden, Nitriden, Boriden und Carbonitriden von Metallen und Nichtmetallen und Mischungen davon ausgewählt wird und insbesondere Böhmit umfaßt. 40
3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigmolekulare organische Verbindung ein Molekulargewicht von nicht mehr als 500, insbesondere nicht mehr als 350 aufweist. 45
4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigmolekulare organische Verbindung aus aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub> Monocarbonsäuren, Aminen der Formel R<sub>3-n</sub>NH<sub>n</sub>, worin n = 0, 1 oder 2 und die Reste R unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6, Kohlenstoffatomen darstellen, β-Dicarbonylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, modifizierten Alkoholaten und Organooalkoxysilanen ausgewählt wird. 50 55
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermedium Wasser und/oder organische Lösungsmittel umfaßt. 60
6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 40 bis 90, und insbe-

8

sondere 50 bis 80 Gew.-% Dispergiermedium, bezogen auf das Gesamtgewicht von Dispergiermedium, keramischem Pulver und niedrigmolekularer organischer Verbindung, eingesetzt werden.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis keramisches Pulver/niedrigmolare organische Verbindung 100:1 bis 4:1, insbesondere 50:1 bis 8:1 beträgt.
8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispergierung bei einer Temperatur von 20°C bis zur Siedetemperatur des Dispergiermediums, vorzugsweise bei 50 bis 100°C, durchgeführt wird.
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermedium durch Gefriertrocknung entfernt wird.
10. Oberflächenmodifizierte nanoskalige keramische Pulver bzw. Pulverdispersionen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Verwendung der Pulver bzw. Pulverdispersionen nach Anspruch 10 zur Herstellung von Extrusionsmassen.
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß pro 100 Gew.-Teile Extrusionsmasse 20 bis 80, insbesondere 30 bis 70 Gew.-Teile oberflächenmodifiziertes Pulver, 10 bis 70, insbesondere 20 bis 60 Gew.-Teile Dispergiermedium und 0,5 bis 20, insbesondere 2 bis 15 Gew.-Teile Additive, die aus Bindemitteln, Plastifiziermitteln und Mischungen davon ausgewählt sind, eingesetzt werden.
13. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenmodifizierte Pulver als solches oder in Form einer Dispersion eingesetzt wird.
14. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel und Plastifiziermittel aus modifizierten Cellulosen, Polyalkylenglykolen, Dialkylphthalaten und Mischungen davon ausgewählt werden.
15. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermedium, falls erforderlich, entfernt wird, bis ein Feststoffgehalt der Extrusionsmasse von mindestens 40 Vol-% erreicht ist.

- Leerseite -